

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-186613

(43)公開日 平成5年(1993)7月27日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|---------|----|--------|
| C 0 8 J 5/18 | C F D | 9267-4F | | |
| B 3 2 B 15/08 | 1 0 4 | 7148-4F | | |
| C 0 8 K 5/00 | K J T | 7167-4J | | |
| 7/16 | K K F | 7167-4J | | |
| C 0 8 L 67/02 | L P D | 8933-4J | | |

審査請求 未請求 請求項の数1(全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-5754

(22)出願日 平成4年(1992)1月16日

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 長谷川 欣治

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内

(72)発明者 浅井 武夫

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内

(72)発明者 村上 洋二

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内

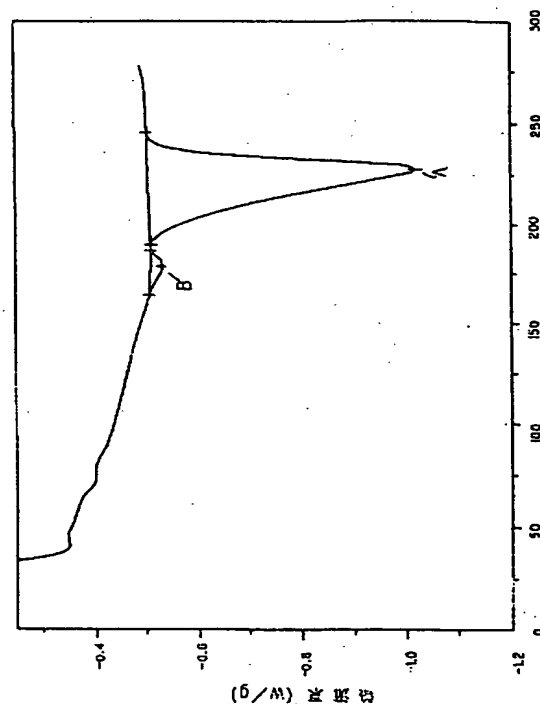
(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 金属板貼合せ加工用ポリエステルフィルム

(57)【要約】

【目的】 金属板と貼合せて絞り加工等の製缶加工性に優れ、かつ耐熱性及び保香性に優れた金属缶を製造するのに有用な加工用ポリエステルフィルムを提供することにある。

【構成】 ポリエチレンテレフタレートを主体とする融点が210～245℃の共重合ポリエステル99～60重量%と、ポリブチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートとを主体とする融点が180～223℃の共重合ポリエステル1～40重量%とからなり、平均粒径が2.5μm以下の滑剤を含有し、フィルムの厚さ方向の屈折率が1.505～1.545であり、フィルム面方向の屈折率が全方向について1.61～1.66であり、かつDSCによるサブピークが150～205℃であることを特徴とする金属板貼合せ加工用ポリエステルフィルム。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレンテレフタレートを主体とする融点が210～245℃の共重合ポリエステル99～60重量%と、ポリブチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートとを主体とする融点が180～223℃の共重合ポリエステル1～40重量%とからなり、平均粒径が2.5μm以下の滑剤を含有し、フィルムの厚さ方向の屈折率が1.505～1.545であり、フィルム面方向の屈折率が全方向について1.61～1.66であり、かつDSCによるサブピークが150～205℃であることを特徴とする金属板貼合せ加工用ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は金属板貼合せ加工用ポリエステルフィルムに関し、更に詳しくは金属板と貼合せで絞り加工等の製缶加工をする際優れた成形加工性を示し、かつ耐熱性及び保香性に優れた金属缶例えば飲料缶、食品缶等を製造し得る金属板貼合せ加工用ポリエステルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 金属缶には内外面の腐蝕防止として一般に塗装が施されているが、最近、工程簡素化、衛生性向上、公害防止等の目的で、有機溶剤を使用せずに防錆性を得る方法の開発が進められ、その一つとして熱可塑性樹脂フィルムによる被覆が試みられている。すなわち、ブリキ、ティンフリースチール、アルミニウム等の金属板に熱可塑性樹脂フィルムをラミネートした後、絞り加工等により製缶する方法の検討が進められている。この熱可塑性樹脂フィルムとしてポリオレフィンフィルムやポリアミドフィルムが試みられたが、成形加工性、耐熱性、保香性の全てを満足するものでない。

【0003】 一方、ポリエステルフィルム、特にポリエチレンテレフタレートフィルムがバランスのとれた特性を有するとして注目され、これをベースとしたいいくつかの提案がされている。すなわち、

(A) 二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを低融点ポリエステルの接着層を介して金属にラミネートし、製缶材料として用いる（特開昭56-10451号、特開平1-192546号）。

(B) 非晶性もしくは極めて低結晶性の芳香族ポリエステルフィルムを金属板にラミネートし、製缶材料として用いる（特開平1-192545号、特開平2-57339号）。

(C) 低配向で、熱固定された二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを金属板にラミネートし、製缶材料として用いる（特開昭64-22530号）。

(D) 特定の面配向係数、熱収縮率、密度を有する共重合ポリエステルフィルムを金属板にラミネートし、製缶材料として用いる（特開平3-86729号）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、本発明者らの検討では、いずれも充分な特性が得られず、それぞれ次の問題のあることが明らかとなった。

【0005】 (A) については、二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムは耐熱性、保香性に優れるが、成形加工性が不充分であり、大きな変形を伴う製缶加工ではフィルムの白化（微小クラックの発生）、破断が発生する。

10 【0006】 (B) については、非晶性もしくは極めて低結晶性の芳香族ポリエステルフィルムであるため成形加工性は良好であるが、保香性が劣り、また製缶後の印刷、レトルト殺菌処理等の後処理、更には長期の保存により脆化しやすく、缶外部からの衝撃により割れ易いフィルムに変質する恐れがある。

20 【0007】 (C) については、上記(A)と(B)の中間領域で効果を発揮せんとするものであるが、未だ製缶加工に適用可能な低配向には達しておらず、またフィルム面の等方向性が保障されないため、製缶加工（深絞り加工）のように全方向の変形が行われる場合、フィルムの特方向において成形加工性が不充分となることがある。

【0008】 (D) については、特に内圧の加わる缶に用いる場合、缶外部からの衝撃によりフィルムが割れ易く、優れた品質の缶が得られないことがある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、更にこれらの問題のない製缶加工用ポリエステルフィルムを開発すべく鋭意研究した結果、本発明に到達した。

30 【0010】 すなわち、本発明は、ポリエチレンテレフタレートとを主体とする融点が210～245℃の共重合ポリエステル99～60重量%と、ポリブチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートとを主体とする融点が180～223℃の共重合ポリエステル1～40重量%とからなり、平均粒径が2.5μm以下の滑剤を含有し、フィルムの厚さ方向の屈折率が1.505～1.545であり、フィルム面方向の屈折率が全方向について1.61～1.66であり、かつDSCによるサブピークが150～205℃であることを特徴とする金属板貼合せ加工用ポリエステルフィルムである。

40 【0011】 本発明において用いられるポリエチレンテレフタレートとを主体とする共重合ポリエステルについては、その共重合成分は酸成分でもアルコール成分でもよい。該酸成分としてはイソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の如き芳香族二塩基酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等が例示でき、またアルコール成分としてはブタンジオール、ヘキサジオール等の如き脂肪族ジオール、シクロヘキサジメタノールの

50

如き脂環族ジオール等が例示できる。これらは単独又は二種以上を使用することができる。

【0012】共重合成分の割合は、その種類にもよるが結果としてポリマー融点が210～245℃、好ましくは215～240℃、更に好ましくは220～235℃の範囲になる割合である。ポリマー融点が210℃未満では耐熱性が劣るため、製缶後の印刷における加熱に耐えられない。一方、ポリマー融点が245℃を越えると、ポリマーの結晶性が大きすぎて成形加工性が損われる。

【0013】一方、本発明において用いられるポリブチレンテレフタレートを主体とする共重合ポリエステルについても、その共重合成分は酸成分でもアルコール成分でもよい。該酸成分としてはイソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の如き芳香族二塩基酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等が例示でき、またアルコール成分としてはエチレングリコール、ヘキサングリコール等の如き脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオール等が例示できる。これらは単独又は二種以上を使用することができる。

【0014】共重合成分の割合は、その種類にもよるが結果としてポリマー融点が180～223℃、好ましくは200～223℃、更に好ましくは210～223℃の範囲になる割合である。ポリマー融点が180℃未満では耐熱性が劣るため、製缶後の印刷における加熱に耐えられない。なお、ポリブチレンテレフタレートホモポリマーの融点は223℃であり、これよりも融点の高い共重合ポリエステルを得るのは困難である。

【0015】ここで、ポリエステルの融点測定は、Du Pont Instruments 910 DSCを用い、昇温速度20℃/分で融解ピークを求める方法による。なおサンプル量は約20mgとする。

【0016】本発明において用いられるポリエチレンテレフタレートを主体とする共重合ポリエステル、及びポリブチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートを主体とする共重合ポリエステルは、その製法によって限定されることはない。例えば、ポリエチレンテレフタレートを主体とする共重合ポリエステルの場合は、テレフタル酸、エチレングリコール及び共重合成分をエステル化反応させ、次いで得られる反応生成物を重縮合反応させて共重合ポリエステルとする方法、あるいはジメチルテレフタレート、エチレングリコール及び共重合成分をエステル交換反応させ、次いで得られる反応生成物を重縮合反応させて共重合ポリエステルとする方法、が好ましく用いられる。各共重合ポリエステル及びポリブチレンテレフタレートの製造においては、必要に応じ、他の添加剤例えば酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等も添加することができる。

【0017】本発明のポリエステルフィルムは、ポリエチレンテレフタレートを主体とする融点が210～245℃の共重合ポリエステル99～60重量%と、ポリブチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートを主体とする融点が180～223℃の共重合ポリエステル1～40重量%からなることが必要である。ポリブチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートを主体とする共重合ポリエステルが1重量%未満で、ポリエチレンテレフタレートを主体とする共重合ポリエステルが99重量%を超えるフィルムでは、特に内圧の加わる缶に用いた場合、缶外部からの衝撃により割れ易く、優れた品質の缶が得られない。また、ポリブチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートを主体とする共重合ポリエステルが40重量%を超え、ポリエチレンテレフタレートを主体とする共重合ポリエステルが60重量%未満の場合は、フィルムの耐熱性が低下し、耐衝撃性も不十分となる。

【0018】本発明におけるポリエステルは、平均粒径2.5μm以下の滑剤を含有する。この滑剤は無機、有機系の如何を問わないが、無機系が好ましい。無機系滑剤としては、シリカ、アルミナ、二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が例示でき、有機系滑剤としては架橋ポリスチレン粒子、シリコン粒子等が例示できる。いずれも平均粒径が2.5μm以下であることを要する。滑剤の平均粒径が2.5μmを超える場合は、深絞り製缶等の加工により変形した部分の、粗大滑剤粒子（例えば10μm以上の粒子）が起点となり、ピンホールを生じたり、場合によっては破断するので、好ましくない。

【0019】特に耐ピンホール性の点で好ましい滑剤は、平均粒径2.5μm以下であると共に、粒径比（長径/短径）が1.0～1.2である単分散の滑剤である。このような滑剤としては、真球状シリカ、真球状酸化チタン、真球状ジルコニウム、真球状シリコン粒子等が例示できる。

【0020】ここで、球状単分散の滑剤の平均粒径及び粒径比は、先ず粒子表面に金属を蒸着してのち電子顕微鏡にて例えば1万～3万倍に拡大した像から、長径、短径及び面積円相当径を求め、次いでこれらを次式にあてはめることによって、算出される。

【0021】平均粒径

=測定粒子の面積円相当径の総和/測定粒子の数
粒径比=粒子の平均長径/該粒子の平均短径

【0022】また、球状滑剤粒子は粒径分布がシャープであることが好ましく、分布の急峻度を表わす相対標準偏差が0.5以下、更には0.3以下であることが好ましい。

【0023】この相対標準偏差は次式で表わされる。

【0024】

【数1】

$$\text{相対標準偏差} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2}{n}} / \bar{D}$$

ここで、 D_i : 個々の粒子の面積円相当径 (μm)

\bar{D} : 面積円相当径の平均値

$$\left(= \frac{\sum_{i=1}^n D_i}{n} \right) (\mu\text{m})$$

n : 粒子の個数

を表わす。

【0025】ポリエステル中の滑剤の量は、フィルム製造工程における巻取性によって決めるとよい。一般に粒径の大なるものは少量、小なるものは多量添加するのが好ましい。例えば、平均粒径 $2.0 \mu\text{m}$ の単分散シリカの場合は 0.05 重量%、平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ の二酸化チタンでは 0.3 重量%程度添加するのが好ましい。また意図的に滑剤の含量を調整することにより、フィルムを不透明化することもできる。例えば二酸化チタンを $5 \sim 20$ 重量%、好ましくは $10 \sim 15$ 重量%添加することにより、白色のフィルムとすることができる。

【0026】本発明のポリエステルフィルムは、上記したポリエチレンテレフタレートを主体とする共重合ポリエステルと、ポリブチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートとを主体とする共重合ポリエステルとを、それぞれ所定量配合し、熔融押出してフィルム状に成形し、二軸延伸、熱固定することによって製造することができる。この際、上記の滑剤例えば球状単分散滑剤は、ポリエチレンテレフタレートとを主体とする共重合ポリエステルとポリブチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートとを主体とする共重合ポリエステルのいずれか一方又は両方に、重合時に含有させておいてもよいし、熔融押出時に添加混合してもよい。

【0027】本発明のポリエステルフィルムは、上記した滑剤含有ポリエステルの熔融し、ダイより吐出してフィルム状に成形し、二軸延伸、熱固定したものである。そして、このフィルムは下記要件 (1)、(2) 及び (3) を具備する必要がある。

【0028】(1) フィルムの厚さ方向の屈折率は 1.505 以上 1.545 以下、好ましくは 1.510 を越え 1.540 以下、更に好ましくは 1.510 を越え 1.530 以下である。この屈折率が 1.505 未満では、成形加工性が不充分となり、一方 1.545 を越えた場合 (すなわち、過度に低配向の場合) には、非晶に

近い構造となるため、耐熱性が不充分となる。

【0029】(2) フィルム面方向の屈折率は全方向について 1.61 以上 1.66 以下、好ましくは 1.615 以上 1.655 以下の範囲内にある。製缶加工において多用される深絞り加工や絞り—しごき加工では全方向に亘って変形が均一に行わなければならない。フィルムのどの部分を使ってもこの変形に追従できなければならない。フィルム面屈折率が 1.61 未満の方向においては成形加工性はよいが、耐熱性が劣り、一方屈折率が 1.66 を越える方向においては成形加工性が劣るために深絞り加工時にフィルムの白化、破断が発生する。なお、フィルム厚み方向及び面方向の屈折率は以下のようにして測定する。

【0030】アッペの屈折計の接眼側に偏光板アナライザーを取り付け、単色光 Na D 線で、それぞれの屈折率を測定する。マウント液はヨウ化メチレンを用い、測定温度は 25°C である。

【0031】厚み方向の屈折率及び面方向の屈折率の測定は、熱固定を終えフィルムを開放した時のフィルム全幅を 1 とし、これの 0.8 倍の幅だけ、フィルムを延伸の中心に対して対称に切出した時の端部分について行う。

【0032】(3) DSC によるサブピークは $150 \sim 205^\circ\text{C}$ 、好ましくは $155 \sim 200^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $160 \sim 195^\circ\text{C}$ である。このサブピークは金属板上に加熱ラミネートした後のフィルム品質の安定性に寄与し、このサブピークが 150°C 未満では金属板との加熱ラミネート温度を上げると缶の底部が脆化し、一方加熱ラミネート温度を下げると加工時にフィルムの破断が生じ、加熱ラミネート温度の調整によって良好な缶をつくることできない。またサブピークが 205°C を越えると、いかなる加熱ラミネート温度にしても製缶時にフィルムの破断が生じ、製缶が不可能となる。

【0033】なお、サブピーク温度の測定はポリエステル
の融点測定と同じ方法、条件で行う。すなわち、Du Pont
Instruments 910 DSCを用い、昇温速度20
℃/分でサブピークを求める。フィルムサンプルは約2
0mgとする。サブピークと融点の関係は例えば図1から
理解できよう。

【0034】本発明におけるフィルム特性を得るには、
二軸延伸処理時に逐次二軸延伸処理において縦延伸倍率
を2.5～3.6倍、横延伸倍率を2.7～3.6倍、
熱固定温度を150～230℃として延伸熱処理すると
よい。更に好ましくは、かかる条件の中から、厚さ方向
の屈折率が1.505以上1.545以下、フィルム面
の屈折率分布が1.61以上1.66以下であると共に
DSCによるサブピークが150～205℃になる条件
をみつけて二軸延伸熱固定処理を行うとよい。特に屈折
率分布（屈折率の最大値と最小値）をコントロールする
ために特開昭58-160122号公報、特開昭59-
115812号公報、特開昭59-114028号公報
等に記載されている方法を用いてもよいし、以下に述べる
方法をとってもよい。

【0035】ポリエステルをシート状に溶融押出し、急
冷して未延伸フィルムをつくり、これをロール加熱、赤
外線加熱等で加熱し縦方向に延伸して縦延伸フィルムを
得る。この延伸は2個以上のロール周速差を利用して行
なうのが好ましい。延伸温度はポリエステルのガラス転
移点(T_g)より高い温度、更にはT_gより20～40
℃高い温度とするのが好ましい。延伸倍率は、最終的な
フィルムの特性にもよるが、2.5倍以上とするのが好
ましい。この倍率は更に3.6倍以下とするのが好まし
い。

【0036】縦延伸フィルムは、続いて、横延伸、熱固
定、熱弛緩の処理を順次施して二軸配向フィルムとする
が、これら処理はフィルムを走行させながら行う。横延
伸の処理はポリエステルのガラス転移点(T_g)より2
0℃以上高い温度から始める。そしてポリエステルの融
点(T_m)より(120～30)℃低い温度まで昇温し
ながら行う。この延伸開始温度は(T_g+40)℃以下
であることが好ましい。また延伸最高温度はT_mより
(100～40)℃低い温度であることが好ましい。

【0037】横延伸過程での昇温は連続的でも段階的
(逐次的)でもよい。通常逐次的に昇温する。例えばス
テンターの横延伸ゾーンをフィルム走行方向に沿って複
数にわけ、各ゾーン毎に所定温度の加熱媒体を流すこと
で昇温する。横延伸開始温度が低すぎるとフィルムの破
れが起こり、好ましくない。また延伸最高温度が(T_m
-120)℃より低いとフィルムの熱収が大きくなり、
また幅方向の物性均一性の割合が小さくなり、好まし
くない。一方延伸最高温度が(T_m-30)℃より高いと
フィルムが軟らかくなり外乱等によってフィルムの破れ
が起こり、好ましくない。

【0038】横延伸の倍率は最終的なフィルムの物性にも
よるが、2.7倍以上、更には3.0倍以上とするのが好
ましい。この倍率は更に3.6倍以下とするのが好まし
い。

【0039】熱固定の処理は横延伸に引きつづいて行
うが、横延伸終了時の温度から始める。そして、フィルム
幅方向に2～20%伸張させながらかつ(T_m-20)
℃以下の温度まで昇温して行なう。この伸張は通常トウ
アウトと言われているものであり、好ましくは5～15
%である。また熱固定終了時の温度と熱固定開始時の温
度との差は40℃以下、更には30℃以下にするのが好
ましい。またこの温度差は1℃でもよいときがあるが、
5℃以上、更には10℃以上とするのが好ましい。熱固
定における伸張が5%より小さいと、フィルム幅方向の
等方性の領域が小さくなるので好ましくない。一方この
伸張が20%より大きいと横方向の熱収を著しく大きく
するばかりでなく、フィルムの破れが起こりやすくなる
ので好ましくない。

【0040】熱固定処理を行ったフィルムは一旦ポリエ
ステルのガラス転移点(T_g)以下の温度に冷却し、フ
ィルム端部を所定幅でスリットし、分離してから必要に
応じて熱弛緩処理に供する。

【0041】熱弛緩処理はフィルム幅方向を拘束せず、
かつ4～10kg/cm²の低い走行張力下、(T_g+3
0)～(T_g+80)℃の温度で0.3～20秒間行
う。この熱弛緩処理に供するフィルムの厚みは6～75
μm、更に10～75μmが好ましい。またフィルムの
幅は1m以上が好ましい。熱弛緩処理は加熱浮上処理装
置を用いて行うのが好ましい。フィルムを加熱浮上させ
る媒体としては加熱された不活性気体特に加熱空気が好
ましく用いられる。この加熱浮上処理によると、安定し
たフィルム走行を保ちながら熱弛緩処理を効率よく行
うことができる。

【0042】本発明の目的は、上述したポリマー組成、
滑剤、厚さ方向屈折率、屈折率分布およびDSCによる
サブピーク温度の5つの要件が全て満足されて始めて達
成されるものであり、例えばポリエチレンテレフタレー
トホモポリマーにて滑剤、厚さ方向屈折率、屈折率分
布、DSCによるサブピーク温度の要件が満たされても
良好な製缶加工性（深絞り性）は得られず、また滑剤の
平均粒径が2.5μmを越えれば他の4つの要件が満た
されてもピンホールを生じ、トラブルの原因となってい
まう。また、DSCによるサブピーク温度が150～2
05℃の範囲内にない場合には、他の4つの要件が満た
されていても良好な缶品質が得られない。

【0043】本発明のポリエステルフィルムは、好まし
くは厚みが6～75μmである。更に10～75μm、
特に15～50μmであることが好ましい。厚みが6μ
m未満では加工時に破れ等が生じやすくなり、一方75
μmを越えるものは過剰品質であって不経済である。

【0044】本発明のポリエステルフィルムが貼合せられる製缶用金属板としては、ブリキ、ティンフリースチール、アルミニウム等の板が適切である。金属板へのポリエステルフィルムの貼合せは、例えば下記①、②の方法で行うことができる。

【0045】①金属板をフィルムの融点以上に加熱しておいてフィルムを貼合せた後急冷し、金属板に接するフィルムの表層部（薄層部）を非晶化して密着させる。

【0046】②フィルムに予め接着剤層をプライマーコートしておき、この面と金属板を貼合せ。接着剤層としては公知の樹脂接着剤例えばエポキシ系接着剤、エポキシ-エステル系接着剤、アルキッド系接着剤等を用いることができる。

【0047】

【実施例】以下実施例を掲げて本発明を更に説明する。

【0048】

【実施例1～6及び比較例1～8】平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ の球状単分散シリカ（粒径比1.07、相対標準偏差0.1）を0.1重量%添加含有し、表1に示す成分を共重合したポリエチレンテレフタレートを主体とする共重合ポリエステル（以下、PET共重合ポリエステルと略記する）とポリブチレンテレフタレート（以下、PBTと略記する）又は表1に示す成分を共重合したポリブチレンテレフタレートを主体とする共重合ポリエステル（以下、PBT共重合ポリエステルと略記する）とを表1に示す割合で配合し、 280°C で熔融押出し、急冷固化して未延伸フィルムを得た。

【0049】次いで、この未延伸フィルムを同表に示す条件で縦延伸、横延伸し、続いて熱固定処理して厚み $25\mu\text{m}$ の二軸配向フィルムを得た。

【0050】

【表1】

| | PET共重合ポリエステル | | | | PBT又はPBT共重合ポリエステル | | | | 経延伸条件 | | 横延伸条件 | | 熱固定 終了温度 (℃) | 熱固定 伸長率 (%) |
|------|--------------|-----------|------|-----------|-------------------|-----------|------|-----------|-----------|-----|------------|-----|--------------------|-------------------|
| | 組成 | 融点 (℃) | 固有粘度 | 重量 (%) | 組成 | 融点 (℃) | 固有粘度 | 重量 (%) | 温度 (℃) | 伸率 | 温度* (℃) | 伸率 | | |
| 比較例1 | IA 12モル% | 228 | 0.60 | 100 | - | - | - | 0 | 100 | 3.0 | 100→110 | 3.1 | 180 | 7.5 |
| " 2 | SA 12モル% | 229 | 0.61 | 100 | - | - | - | 0 | 90 | 3.0 | 90→100 | 3.1 | 190 | 7.5 |
| " 3 | IA 9モル% | 235 | 0.60 | 100 | - | - | - | 0 | 105 | 3.1 | 95→115 | 3.2 | 200 | 7.5 |
| " 4 | SA 9モル% | 235 | 0.59 | 100 | - | - | - | 0 | 95 | 3.1 | 95→105 | 3.2 | 200 | 7.5 |
| 実施例1 | 同上 | 235 | 0.59 | 99 | PBT | 223 | 0.72 | 1 | 85 | 2.8 | 100→170 | 3.0 | 200 | 7.5 |
| " 2 | 同上 | 235 | 0.59 | 90 | IA 10モル% | 205 | 0.75 | 10 | 85 | 3.1 | 95→170 | 3.2 | 200 | 7.5 |
| " 3 | SA 12モル% | 229 | 0.61 | 85 | PBT | 223 | 0.72 | 15 | 85 | 3.0 | 95→160 | 3.1 | 185 | 7.5 |
| " 4 | IA 9モル% | 235 | 0.60 | 85 | IA 5モル% | 214 | 0.74 | 15 | 95 | 3.1 | 100→170 | 3.2 | 190 | 7.5 |
| " 5 | IA 12モル% | 228 | 0.60 | 75 | PBT | 223 | 0.72 | 25 | 85 | 3.0 | 100→160 | 3.1 | 180 | 7.5 |
| " 6 | IA 6モル% | 241 | 0.59 | 60 | PBT | 223 | 0.72 | 40 | 85 | 3.0 | 100→160 | 3.1 | 180 | 7.5 |
| 比較例5 | IA 9モル% | 235 | 0.60 | 55 | PBT | 223 | 0.72 | 45 | 85 | 3.0 | 100→160 | 3.1 | 170 | 10 |
| " 6 | IA 3モル% | 247 | 0.62 | 85 | PBT | 223 | 0.72 | 15 | 95 | 3.0 | 100→170 | 3.0 | 180 | 5 |
| " 7 | IA 22モル% | 208 | 0.60 | 85 | PBT | 223 | 0.72 | 15 | 95 | 3.0 | 100→160 | 3.1 | 170 | 5 |
| " 8 | IA 9モル% | 235 | 0.60 | 85 | IA 25モル% | 178 | 0.72 | 15 | 95 | 3.1 | 105→170 | 3.0 | 180 | 5 |

* 横延伸「開始温度」→「終了温度」を示す。

IA:イソフタル酸

SA:セバチン酸

PBT:ポリエチレンテレフタレート

PBT:ポリブチレンテレフタレート

このフィルムの厚さ方向屈折率、フィルム面方向屈折率、DSCによるサブピークを表2に示す。

【0051】

【表2】

| | 厚さ方向 屈折率 ¹ | フィルム面屈折率 Max値/Min値 | DSCによる サブピーク (°C) |
|------|--------------------------|-----------------------|----------------------|
| 比較例1 | 1.518 | 1.656/1.612 | 181 |
| " 2 | 1.515 | 1.657/1.613 | 188 |
| " 3 | 1.516 | 1.662/1.608 | 201 |
| " 4 | 1.512 | 1.663/1.607 | 200 |
| 実施例1 | 1.515 | 1.645/1.620 | 198 |
| " 2 | 1.520 | 1.650/1.625 | 197 |
| " 3 | 1.512 | 1.652/1.623 | 186 |
| " 4 | 1.519 | 1.654/1.625 | 191 |
| " 5 | 1.512 | 1.653/1.629 | 181 |
| " 6 | 1.524 | 1.649/1.615 | 178 |
| 比較例5 | 1.535 | 1.647/1.613 | 167 |
| " 6 | 1.512 | 1.657/1.612 | 178 |
| " 7 | 1.527 | 1.667/1.608 | 168 |
| " 8 | 1.538 | 1.668/1.605 | 207 |

【0052】

【実施例7及び比較例9】実施例5において表3に示す滑剤を使用し、その他の条件は実施例5と同様にして、二軸配向フィルムを得た。

【0053】

【表3】

| | 滑剤種 | 平均粒径 (μm) | 添加量 (%) |
|------|--------|---------------------------|------------|
| 実施例7 | 二酸化チタン | 0.3 | 1.0 |
| 比較例9 | 塊状シリカ | 2.7 | 0.05 |

*【0054】得られた二軸配向フィルムの厚さ方向屈折率、フィルム面方向屈折率、DSCによるサブピークを表4に示す。

【0055】

【表4】

30

*

| | 厚み方向 屈折率 | フィルム面屈折率 Max値/Min値 | DSCによる サブピーク (°C) |
|------|-------------|-----------------------|----------------------|
| 実施例7 | 1.521 | 1.650/1.615 | 180 |
| 比較例9 | 1.518 | 1.649/1.616 | 182 |

【0056】

【比較例10, 11】実施例5において熱固定温度を145°C（比較例10）及び210°C（比較例11）に変更した以外は実施例5と同様にして、二軸配向フィルムを得た。

【0057】得られた二軸配向フィルムの厚さ方向屈折率、フィルム面方向屈折率、DSCによるサブピークを表5に示す。

【0058】

【表5】

| | 取み方向 屈折率 | フィルム面屈折率 Max値/Min値 | DSCによる サブピーク(℃) |
|-------|-------------|-----------------------|--------------------|
| 比較例10 | 1.517 | 1.643/1.625 | 146 |
| " 11 | 1.525 | 1.667/1.607 | 207 |

【0059】上記実施例1～7、比較例1～11で得られた計18種のフィルムを、230℃に加熱した板厚0.25mmのティンフリースチールの両面に貼合せ、水冷した後150mm径の円板状に切り取り、絞りダイスとポンチを用いて4段階で深絞り加工し、55mm径の側面無縫目容器（以下、缶と略す）を作成した。

【0060】この缶について以下の観察及び試験を行い、各々下記の基準で評価した。

【0061】（1）ラミネート適性

○：しわの発生がなくラミネート可能なもの

△：ラミネート時幅収縮が著しいもの

×：ラミネート時しわが発生するもの

【0062】（2）深絞り加工性—1

○：内外面ともフィルムに異常なく加工され、缶内外面のフィルムに白化や破断が認められない

△：缶内外面のフィルムの缶上部に白化が認められる

×：缶内外面のフィルムの一部にフィルム破断が認められる

【0063】（3）深絞り加工性—2

○：内外面とも異常なく加工され、缶内フィルム面の防錆性試験（1%NaCl水を缶内に入れ、電極を挿入し、缶体を陽極にして6Vの電圧をかけた時の電流値を測定する。以下ERV試験と略す）において0.1mA以下を示す

×：内外面ともフィルムに異常はないが、ERV試験で電流値が0.1mA以上であり、通電箇所を拡大観察するとフィルムに粗大滑剤を起点としたピンホール状の割れが認められる

【0064】（4）耐衝撃割れ性

深絞り成形が良好な缶について、水を満注し、各テストにつき10個ずつを高さ10cmから塩ビタイル床面に落した後、缶内のERV試験を行った結果、

○：全10個について0.1mA以下であった

△：1～5個について0.1mA以上であった

×：6個以上について0.1mA以上であったか、あるいは、落下後既にフィルムのひび割れが認められた

【0065】（5）耐熱脆化性

深絞り成形が良好であった缶を200℃×5分間、加熱保持した後、（4）に記した耐衝撃割れ性評価を行った結果、

○：全10個について0.1mA以下であった

△：1～5個について0.1mA以上であった

×：6個以上について0.1mA以上であったか、あるいは、200℃×5分間加熱後、既にフィルムのひび割れが認められた

【0066】以上5種の評価結果を表6に示す。

【0067】

【表6】

| | ラミネート 適性 | 深絞り加工性 | | 耐衝撃 割れ性 | 耐熱 脆化性 | 総合評価 |
|------|-------------|--------|-----|------------|-----------|------|
| | | (1) | (2) | | | |
| 比較例1 | ○ | ○ | ○ | △ | △ | △ |
| 〃 2 | ○ | ○ | ○ | △ | △ | △ |
| 〃 3 | ○ | ○ | ○ | △ | △ | △ |
| 〃 4 | ○ | ○ | ○ | △ | △ | △ |
| 実施例1 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 〃 2 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 〃 3 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 〃 4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 〃 5 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 〃 6 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 〃 7 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例5 | ○ | ○ | △ | × | × | × |
| 〃 6 | ○ | × | × | × | × | × |
| 〃 7 | ○ | ○ | ○ | △ | × | × |
| 〃 8 | ○ | ○ | ○ | △ | × | × |
| 〃 9 | ○ | ○ | × | 測定せず | | × |
| 〃 10 | × | × | × | × | × | × |
| 〃 11 | ○ | ○ | ○ | △ | △ | △ |

【0068】表6の結果から実施例のフィルムは、ラミネート適性、深絞り加工性、耐衝撃割れ性、耐熱性の全てに対して優れていることがわかる。

【0069】

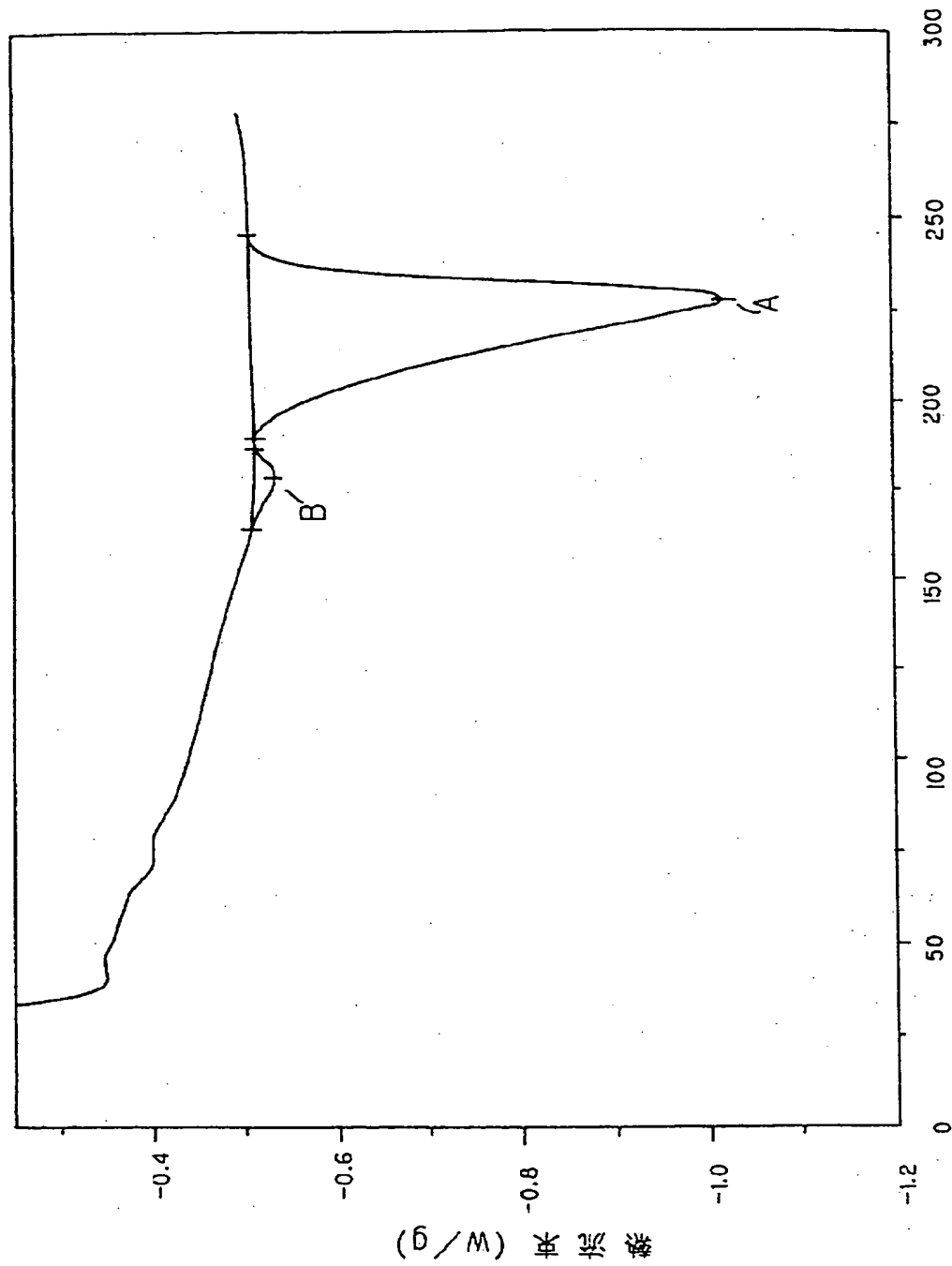
【発明の効果】本発明の金属板貼合せ加工用ポリエステルフィルムは、金属板と貼合せた後製缶加工、例えば深

絞り加工して金属缶を成形するにあたり、ラミネート適性、深絞り加工性、製缶後の耐衝撃性及び耐熱性に優れたものであり、金属容器用として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】フィルムのDSC測定チャートであり、サブピーク、融点ピークを示す。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.
 // C08J 5/12
 C08L 67:00

識別記号 庁内整理番号
 CFD 9267-4F

FI

技術表示箇所